

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-278764

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
C22C 38/58
H01F 1/14

(21)Application number : 06-077055

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 15.04.1994

(72)Inventor : YOSHIZAWA KATSUTO
BIZEN YOSHIO
NAKAJIMA SUSUMU
ARAKAWA SHUNSUKE

(54) NANO-CRYSTAL ALLOY AND ITS PRODUCTION AND MAGNETIC CORE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nano-crystal alloy having high specific initial permeability and low squareness ratio by forming the structure of an alloy, having a specific composition consisting of Fe, Co, Cu, Ti, Cr, C, etc., Si, and B, into a structure containing superfine crystalline grains of specific grain size.

CONSTITUTION: The nano-crystal alloy, which is represented by the general formula $(Fe_{1-a}M_a)_{100-x-y-z-b-c-d}AxM'yM''zXbSicBd$ (where M means Co and Ni, A means Cu and Au, M' means Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W, M'' means Cr, Mn, Sn, Zn, Ag, In, platinum group elements, Mg, Ca, Sr, Y, rare earth elements, N, O and S, X means C, Ge, Ga, Al and P, and the symbols (a), (x), (y), (z), (b), (c) and (d) satisfy $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 10$, $0 \leq z \leq 10$, $0 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 17$, and $0 \leq d \leq 10$, respectively) and in which crystalline grains of 30nm average crystalline grain size comprise at least a part of structure, is obtained. This alloy has a specific initial permeability of 70000, preferably 100000, and a squareness ratio of 30%, preferably 20%. Further, it is preferable to use this alloy in the form of a thin sheet of 15 μ m sheet thickness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 7 8 7 6 4

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 24 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	38/00	3 0 3 V		
	38/58			
H 0 1 F	1/14		H 0 1 F	1/14 Z
審査請求	未請求	請求項の数 1 3	OL	(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 77055

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 4 月 15 日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 吉沢 克仁

埼玉県熊谷市三ヶ尻 5200 番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 備前 嘉雄

埼玉県熊谷市三ヶ尻 5200 番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 中島 晋

埼玉県熊谷市三ヶ尻 5200 番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ結晶合金およびその製造方法ならびにそれを用いた磁心

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、角形比が低く初透磁率の高いナノ結晶合金を提供することである。

【構成】 一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-b-c-d}\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{X}_b\text{Si}_c\text{B}_d$ (原子%) (式中 M は Co, Ni から選ばれた少なくとも 1 種の元素を、A は Cu, Au から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M' は Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta および W から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M'' は Cr, Mn, Sn, Zn, Ag, In, 白金、金属元素、Mg, Ca, Sr, Y, 希土類元素、N, O および S から選ばれた少なくとも 1 種の元素、X は C, Ge, Ga, Al および P から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、 a, x, y, z, b, c および d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $11 \leq c \leq 17$ 、 $3 \leq d \leq 10$ を満たす数である。) で表され、平均結晶粒径が 30nm 以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占め、比初透磁率が 70000 以上、角形比が 30% 以下であるナノ結晶合金。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-b-c-d}\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{X}_b\text{Si}_c\text{B}_d$ (原子%) (式中 M は Co, Ni から選ばれた少なくとも 1 種の元素を、A は Cu, Au から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M' は Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta および W から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M'' は Cr, Mn, Sn, Zn, Ag, In, 白金属元素, Mg, Ca, Sr, Y, 希土類元素, N, O および S から選ばれた少なくとも 1 種の元素、X は C, Ge, Ga, Al および P から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、 a, x, y, z, b, c および d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $11 \leq c \leq 17$ 、 $3 \leq d \leq 10$ を満たす数である。) で表され、平均結晶粒径が 30nm 以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占め、比初透磁率が 70000 以上、角形比が 30% 以下であることを特徴とするナノ結晶合金。

【請求項 2】 比初透磁率が 100000 以上である請求項 1 に記載のナノ結晶合金。

【請求項 3】 角形比が 20% 以下である請求項 1 または 2 に記載のナノ結晶合金。

【請求項 4】 ナノ結晶合金が板厚 15 μm 以下の薄帯であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のナノ結晶合金。

【請求項 5】 一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-b-c-d}\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{X}_b\text{Si}_c\text{B}_d$ (原子%) (式中 M は Co, Ni から選ばれた少なくとも 1 種の元素を、A は Cu, Au から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M' は Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta および W から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M'' は Cr, Mn, Sn, Zn, Ag, In, 白金属元素, Mg, Ca, Sr, Y, 希土類元素, N, O および S から選ばれた少なくとも 1 種の元素、X は C, Ge, Ga, Al および P から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、 a, x, y, z, b, c および d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $11 \leq c \leq 17$ 、 $3 \leq d \leq 10$ を満たす数である。) で表され、平均結晶粒径が 30nm 以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占め、比初透磁率が 70000 以上、角形比が 30% 以下であるナノ結晶合金から構成されたことを特徴とする磁心。

【請求項 6】 一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-b-c-d}\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{X}_b\text{Si}_c\text{B}_d$ (原子%) (式中 M は Co, Ni から選ばれた少なくとも 1 種の元素を、A は Cu, Au から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M' は Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta および W から選ばれた少なくとも 1 種の元素、M'' は Cr, Mn, Sn, Zn, Ag, In, 白金属元素, Mg, Ca, Sr, Y, 希土類元素, N, O および S から選ばれた少なくとも 1 種の元素、X は C, Ge, Ga, Al および P から選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、 a, x, y, z, b, c および d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $11 \leq c \leq 17$ 、 $3 \leq d \leq 10$ を満たす数である。) で表されるアモルファス合金を、熱処理期間の少なくとも一部の期間に磁場を印加する期間および熱処理冷却期間を有する熱処理により微結晶化するナノ結晶合金の製造方法であって、該磁場を印加する期間の少なく

とも一部の期間において、前記合金中に結晶が部分的あるいは全部形成し、かつアモルファス合金の結晶化温度以上で 0 分以上 30 分以下一定温度に保持し、熱処理冷却期間において平均冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上で 400°C まで冷却することを特徴とするナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 7】 磁場を印加する期間にアモルファス合金中に結晶が部分的あるいは全部形成している熱処理期間において、磁場を印加する時間が 30 秒以上 30 分以下であり、アモルファス合金の結晶化温度以上で一定温度に保持する時間が 0 分以上 30 分以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 8】 磁場を印加する時間が 30 秒以上 20 分以下であることを特徴とする請求項 7 に記載のナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 9】 アモルファス合金が薄帯であって、磁場を印加する方向がアモルファス合金薄帯の幅方向あるいは厚さ方向であることを特徴とする請求項 6 ないし請求項 8 に記載のナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 10】 印加する磁場の強さが $80\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 以上である請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載のナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 11】 熱処理過程において、アモルファス合金の表面温度を結晶化温度 $+100^\circ\text{C}$ 以下とする請求項 6 ないし 10 のいずれかに記載のナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 12】 アモルファス合金の結晶化温度に相当する温度での昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下となるように昇温し、少なくとも 50% 以上が結晶となった温度から冷却することを特徴とする請求項 6 ないし 11 のいずれかに記載のナノ結晶合金の製造方法。

【請求項 13】 平均結晶粒径が 100nm 以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占めるナノ結晶合金の熱処理において結晶化温度近傍の温度に保持する期間を設け結晶化が始まった後あるいは結晶化完了後に昇温し一定温度に保持あるいは保持なしで冷却する請求項 11 または 12 のいずれかに記載のナノ結晶合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トランス、チョークコイル等の各種磁性部品に用いられる低角形比で特に高い透磁率を示すナノ結晶合金、およびその製造方法ならびにナノ結晶合金からなる磁心に関する。

【0002】

【従来の技術】 ナノ結晶合金は優れた軟磁気特性を示すため、コモンモードチョークコイル、高周波トランス、漏電警報器、パルストランス等の磁心に使用されている。代表的組成系としては特公平 4-4393 号公報に記載される Fe-Cu-Nb-Si-B 系や特開平 1-242755 号公報に記載される Fe-Cu-Nb-B 系のナノ結晶合金が知られている。これらのナノ結晶合金は、通常、液相や気相

から急冷し非晶質合金とした後、これを熱処理により微結晶化することにより作製されている。液相から急冷する方法としては単ロール法、双ロール法、遠心急冷法、回転液中紡糸法、アトマイズ法やキャビテーション法等が知られている。また、気相から急冷する方法としては、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法等が知られている。ナノ結晶合金はこれらの方法により作製した非晶質合金を微結晶化したもので、非晶質合金にみられるような熱的不安定性がほとんどなく、高飽和磁束密度、低磁歪で優れた軟磁気特性を示すことが知られている。更にナノ結晶合金は経時変化が小さく、温度特性にも優れていることが知られている。

【0003】ところでノイズフィルタやパルストランス等に用いられる磁心材料としては、フェライトやアモルファス合金等の高周波特性に優れた高透磁率材料が使用される。また、特公平4-4393号公報には、Fe基の微結晶合金(ナノ結晶合金)が高透磁率低磁心損失特性を示し、これらの用途に適していることが開示されている。

【0004】ノイズフィルタ(ラインフィルタ)に用いられるコモンモードチョーク用磁心材料としては高透磁率特性を示すだけでなく雷や大型のインバータ装置等から発生する高電圧パルス状ノイズによる機器の誤動作を防止するために、パルス減衰特性に優れたものが要求されている。このような要求に対して、従来のフェライト材料では飽和磁束密度が低く磁氣的に飽和しやすいため小型磁心では十分な性能が得られない問題がある。したがって、従来のフェライト材料を用い十分な性能を得るためには磁心を大型にする必要があった。また、Fe基アモルファス合金は飽和磁束密度が高く、高電圧パルス性ノイズに対してはフェライトよりも優れた減衰特性を示すが、透磁率がCo基アモルファス合金より低く、低電圧レベルのノイズに対する減衰量が十分でない欠点がある。また、磁歪が著しく大きいために周波数によっては磁歪振動による共振が生じ特性が変化する問題や、可聴周波数成分がある電流がコイルに流れる場合には磁心にうなりが生ずる問題がある。一方、Co基アモルファス合金は高透磁率であるため、低電圧レベルのノイズに対する減衰量が大きく優れているが、飽和磁束密度が1T以下と低くFe基アモルファス合金に比べて高電圧パルスに対する減衰特性が劣っている。また、高透磁率のCo基アモルファス合金は経時変化が特に大きく、周囲温度が高い環境では特性劣化が大きく信頼性の点でも問題がある。

【0005】また、ISDN(統合サービス・デジタル網)インターフェイス用パルストランスに使用される磁心材料としては高透磁率で温度特性に優れていることが要求される。ISDNインターフェイス用パルストランスに用いる場合には特に20kHz付近の透磁率が高いことが重要である。また、使用目的によっては、角形比が低くフラットなB-Hループを示すものが必要とされる。しかし、従

来の熱処理を行い製造したナノ結晶合金は特開平1-247557号公報に記載されているように角形比が30%よりも低いと比初透磁率は70000未満のものしか得られず、角形比が30%以下で比初透磁率が70000以上のものは実現が困難であった。しかし、ISDNインターフェイス用パルストランスは近年カード型インターフェイスへの使用が要求されるようになり小型化薄型化が要求されるようになってきており、20kHzで20mH以上のインダクタンスの規格をこのような小型薄型の形状で満足するためには更に透磁率の高い材料が必要になってきている。また、波形を忠実に伝送するためには、角形比が低くB-Hループがフラットな恒透磁率性に優れた材料が望ましい。しかし、フェライトやFe基アモルファス合金では透磁率が低くこのような要求に答えるのは困難である。また、フェライトは温度特性が劣っており、特に室温以下で透磁率が急激に低下するという問題もある。Co基のアモルファス合金は透磁率が高いものが得易いが、周囲温度が高い場合には経時変化が大きく、しかも価格が高い問題があり、汎用として用いるのには限界がある。

【0006】また、漏電警報器をはじめとする電流センサ、磁気センサ等においても小型高感度および線形な出力を実現する観点から低角形比でB-Hループがフラットな形で恒透磁率性に優れたかつ透磁率が高い材料が必要となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ノイズフィルタに用いられるコモンモードチョーク用磁心やISDNインターフェイス用パルストランス等では、角形比が低く高い比初透磁率を示す材料および磁心が要求されているが、これは角形比が低いと動作磁束密度を大きくでき、かつ比初透磁率が高いと高性能な磁心が実現でき磁心を小型化したり巻線数を減らすことが可能となるためである。更に、ISDNインターフェイス用パルストランス等では恒透磁率性が良好で波形伝送をより忠実に行うことが可能となる。従来の方法で熱処理し製造したナノ結晶合金では角形比と初透磁率の両立が難しく、初透磁率が70000以上の場合には角形比は30%を超えており、角形比が30%以下の場合には初透磁率が70000未満であり、角形比が低く更に透磁率の高いナノ結晶合金が望まれている。

【0008】したがって、本発明の目的は角形比が低く比初透磁率の高いナノ結晶合金を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明者ら鋭意検討の結果、

一般式： $(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_{100-x-y-z-b-c-d}\text{A}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{X}_b\text{Si}_c\text{B}_d$
(原子%)

(式中MはCo, Niから選ばれた少なくとも1種の元素を、AはCu, Auから選ばれた少なくとも1種の元素、M'はTi, V, Zr, Nb, Mo, Hf, TaおよびWから選ばれた少なくとも1種の元素、M''はCr, Mn, Sn, Zn, Ag, In, 白金族元素, Mg, Ca, Sr, Y,

希土類元素、N、OおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、XはC、Ge、Ga、AlおよびPから選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 a, x, y, z, b, c および d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $11 \leq c \leq 17$ 、 $3 \leq d \leq 10$ を満たす。)で表され、平均結晶粒径が30nm以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占めるナノ結晶合金をある範囲の条件で熱処理を行うことにより、比初透磁率が70000以上、角形比が30%以下である特性を示すことを見出し本発明に想到した。

【0010】前述の結晶は主にSiを含むbccFe相であり、規則格子を含む場合もある。また、Si以外の元素たとえばB、Al、Ge、Zr等を固溶している場合もある。前記結晶相以外の残部は主にアモルファス相であるが、実質的に結晶相だけからなる合金も本発明に含まれる。角形比は $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ の磁界を印加した場合の磁束密度を B_{900} 、残留磁束密度を B_r とすると $B_r \cdot B_{900}^{-1} (\%)$ で表されるものである。比初透磁率は直流B-Hループの初磁化曲線から求められるものであるが、周波数が高くなるに伴い比初透磁率(実効比透磁率)は一定もしくは低下して行く。このため、たとえば、50Hzから1kHz程度の周波数での比初透磁率 μ_{ir} (実効比透磁率 μ_e)が70000を越えていれば本発明には当然のことながら含まれる。このときの測定励磁レベルは通常 $0.05 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下である。

【0011】本発明合金は、前記組成のアモルファス合金を単ロール法等の超急冷法により作製後、これを磁心の形状に加工し、ある条件範囲内で熱処理を行い平均粒径30nm以下の微結晶を形成することにより作製する。

【0012】前記組成のアモルファス合金を、熱処理期間の少なくとも一部の期間に磁場を印加する期間および熱処理冷却期間を有する熱処理により微結晶化するナノ結晶合金の製造方法であって、該磁場を印加する期間の少なくとも一部の期間において、前記合金中に結晶が部分的あるいは全部形成し、かつアモルファス合金の結晶化温度以上で0分以上30分以下一定温度に保持し、熱処理冷却期間において平均冷却速度 $10^\circ \text{C}/\text{min}$ 以上で400℃まで冷却することにより比初透磁率が70000以上、角形比が30%以下であるナノ結晶合金を製造することができる。本発明に係る組成をはずれた合金ではこのような熱処理を行っても比初透磁率が70000以上、角形比が30%以下であるナノ結晶合金を製造することが困難である。

さらに、本発明合金は、磁心損失が低いという特徴や温度特性が良好であるという特徴を合わせ持っており、高周波トランス等の用途に使用できるのはもちろんである。また、高透磁率の特性を生かし漏電警報器に用いる電流センサにも適している。

【0013】本発明ナノ結晶合金の薄帯から構成された磁心は従来よりも小型あるいは巻線が少ない高性能のチョークコイルやトランスが実現可能である。

【0014】400℃以上の温度で磁場を印加する時間を30秒以上30分以内、結晶化温度以上で一定温度に保持す

る期間が存在しない、あるいは一定温度に保持する時間が30分以内とすることにより比初透磁率が70000以上、角形比が30%以下であるナノ結晶合金を製造することができより好ましい結果が得られる。

【0015】400℃以上の温度で磁場を印加する時間を30秒以上20分以内とすることにより比初透磁率が100000以上、角形比が30%以下であるナノ結晶合金を製造することができる。300℃未満の温度では磁場を印加しても誘導磁気異方性がつきにくく比較的長時間磁場を印加しても300℃未満の温度では特性に大きな影響を与えない。磁場を印加する時間を5分以上とすることにより角形比を20%以下とすることが可能であり、低角形比をより重視する用途に適する合金および磁心が得られる。

【0016】磁場を印加する方向は合金薄帯の幅方向あるいは厚さ方向から多少ずれていても良いが特に合金薄帯の幅方向あるいは厚さ方向である場合に低角形比で高い透磁率が得易い。磁心の場合は磁心の高さ方向あるいは径方向に相当する。

【0017】合金が板厚 $15 \mu \text{m}$ 以下の薄帯である場合は特に透磁率や磁心損失の周波数特性に優れた特性が実現できる。この場合、特にコモンモードチョーク等ノイズフィルタ用のコアや高周波トランス用コア等に好適である。印加する磁場の強さは形状にもよるが通常は $80 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上である。磁場は合金が飽和する程度印加する必要がある。印加磁場は大きい程合金の飽和が確実となり好ましいが、合金が完全に飽和する磁界であればそれ以上強い磁界を印加する必要はない。

【0018】平均結晶粒径が30nm以下である結晶粒が組織の少なくとも一部を占めるナノ結晶合金磁心をアモルファス合金の結晶化を目的とする熱処理により製造する工程において、前記合金磁心表面温度 T_s を結晶化温度 $T_c + 100^\circ \text{C}$ 以下に保つことにより大型磁心でも優れた軟磁気特性が得られ、多量の磁心を熱処理しても特性ばらつきが小さく、量産性に優れ、優れた軟磁気特性のナノ結晶合金磁心を製造することが可能である。合金表面温度を管理しない熱処理ではこのように大型の形状の磁心では、保磁力の増大、初透磁率の減少、磁心損失の増加を招き小形状の磁心に比べて著しい軟磁気特性の劣化が起こり、本来の優れた軟磁気特性を実現できない。

【0019】この熱処理方法は特に磁心の重量が50g以上である場合に効果が著しい。特に磁心の重量が1kg以上では著しい効果がある。

【0020】本発明により得られる合金は、超微細な結晶粒組織とするため、結晶化熱処理する際に発熱が起こり磁心の温度が上昇することが判明した。通常のアモルファス合金では熱処理を行うが結晶化させないためにこのような磁心の温度上昇は起こらず大型磁心で特に著しい特性劣化は起こらなかった。しかし、ナノ結晶合金では被熱処理合金磁心の温度は、形状や一度に熱処理する磁心の数、配置にもよるが熱処理のために保持される努

囲気温度よりも高くなる場合があり、これが磁気特性のばらつきの原因になっていることが分った。本発明者等が検討したところ熱処理中の試料の表面温度 T_s を結晶化温度 $T_x+100^\circ\text{C}$ 以下にコントロールすることにより、磁気特性のばらつきを本発明の低角形比高透磁率材料でなくすることができることが分った。ここで、結晶化温度 T_x は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で示差走査熱量計(DSC)で測定した結晶化により発熱ピークが生ずる温度である。その例を図1に示す。

【0021】ここで、 T_s を $T_x+100^\circ\text{C}$ 以下と規定したのは、合金磁心表面が $T_x+100^\circ\text{C}$ を超える温度となった場合、急激に磁気特性の劣化、特に初透磁率の低下や磁心損失の増加が起るためである。この理由は磁気異方性の大きい Fe_2B 、 Fe_3B 等のFe-B化合物が形成するためである。

【0022】磁心の結晶化の際の発熱による温度上昇を制御する方法としては種々の方法が考えられる。たとえば、アモルファス合金を熱処理により微結晶化するナノ結晶合金磁心の製造方法において結晶化温度に相当する温度での炉の昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下となるように昇温し、少なくとも50%以上が結晶となった温度から冷却する方法がある。この方法により、大型形状の磁心でも低角形比で高い透磁率を得ることが可能となる。

【0023】また、炉の設定温度と合金表面温度との温度差を 50°C 以内となるように制御することにより、合金の温度を低く抑え容易にナノ結晶合金磁心の磁気特性の劣化を防ぐことができる。本発明において、 T_s を監視する方法として、磁心表面に直接熱電対を接触させて設置する方法が挙げられる。これらの他に、結晶化温度近傍の温度に保持する期間を設け結晶化が始まった後あるいは結晶化完了後に昇温し、発熱による最高到達温度を低く抑える方法、結晶化が始まった後に炉に投入する電力を減少させるあるいは炉に投入する電力を零とする期間を設ける方法等が考えられる。より具体的には磁心表面、表面近傍、あるいは内部に温度センサーを配置し、その信号により炉の温度を制御する方法である。

【0024】炉内の雰囲気ガスを強制的に移動させることは、磁心表面からの結晶化による発生する熱の放熱が良くなるため、磁心温度上昇を低く抑えることができるため、より好ましい結果を得ることができる。このような効果はアモルファス合金を熱処理により結晶化させて製造されるナノ結晶合金磁心において起こる特有の現象である。炉外から炉内に雰囲気ガスを導入するとともに他の場所から炉内のガスを排出し、炉内の雰囲気ガスを強制的に移動させることも同様な効果を得ることができる。

【0025】炉内の雰囲気ガスをファン等で強制的に攪拌させ移動させることも磁心表面からの放熱を良くすることができるため同様な効果を得ることができる。雰囲気ガスは窒素、アルゴン、ヘリウム、水素から選ばれた

少なくとも1種のガスが特に軟磁気特性の劣化が小さく望ましい。必要に応じて大気中で熱処理しても良い。ナノ結晶合金表面温度と炉の設定温度の差が 50°C 以下になるように雰囲気ガスの炉内移動量を調整する機構を設けることにより、形状が大きくなった場合にも容易に対応可能となる。特にナノ結晶合金表面温度と炉の設定温度の差が 10°C 以下である場合は特性の劣化および特性のばらつきが非常に小さく非常に好ましい結果が得られる。

【0026】ナノ結晶合金磁心の間に隙間をあけて熱処理することにより各磁心の放熱が良くなり各磁心から結晶化により発生する熱による磁心の温度上昇を低く抑えることが可能となる。隙間は磁心1個ずつあけた場合に最も良い効果が得られるがスペースを取るため生産性を重視する場合は何個かおきに設けても良い。アモルファス合金を熱処理により微結晶化するナノ結晶合金磁心の製造方法において結晶化温度に相当する温度での昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下となるように昇温し、少なくとも50%以上が結晶となった温度から冷却することにより、大型磁心においても優れた軟磁気特性が得られる。より好ましくは $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下である。この場合は特に大きな形状の磁心に対しても軟磁気特性の劣下を抑えることができる。

【0027】本発明合金および磁心は必要に応じて SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等の粉末あるいは膜で合金薄帯表面を覆ったり、化成処理により表面を処理し層間絶縁が行われる場合がある。これは特に高周波における渦電流の影響を低減し、透磁率や磁心損失を改善する効果がある。この効果は表面状態の良好でかつ広幅の薄帯から構成された磁心の場合に著しい。

【0028】

【実施例】以下本発明を実施例にしたがって説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 原子%でCu 1%、Nb 3.2%、Si 15.6%、B 6.4%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅6.5mm厚さ $18\mu\text{m}$ のアモルファス合金を得た。このアモルファス合金を外径20mm、内径10mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。この合金の結晶化温度 T_x を測定したところ 506°C であった。作製した磁心をアルゴン雰囲気、 450°C に保った熱処理炉に挿入し、図2に示す熱処理パターンで保持時間 t_s を換え熱処理を行った。磁場は温度を保持している t_s の時間だけ印加した。磁場印加方向は薄帯の幅方向すなわち磁心の高さ方向とし、 $280\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ の磁場を印加した。

【0029】比較のために原子%でCu 1%、Nb 3.2%、Si 10.5at%、B 9at%の組成の本発明外の組成の合金Bについても同様の熱処理パターンで熱処理を行った。熱処理前の合金の結晶化温度 T_x は 452°C であった。得られた磁気特性を表1に示す。

【表1】

s_2 (°C/min)	t_s	合金 A		合金 B (比較例)	
		μ_{1r}	$B_r \cdot B_{800}^{-1}$ (%)	μ_{1r}	$B_r \cdot B_{800}^{-1}$ (%)
20	5sec	96000	50	51000	52
20	10sec	98000	38	53000	40
20	30sec	101000	30	58000	36
20	1min	120000	26	60000	21
20	5min	131000	20	56000	10
20	10min	129000	14	43000	8
20	15min	118000	8	32000	6
20	20min	100000	6	27000	5
20	30min	87000	5	28000	4
20	60min	68000	4	21000	4
10	20min	70000	14	25000	7
8	20min	68000	15	21000	10
5	20min	64000	18	18000	14
2	20min	61000	17	15000	18

表から分るように本発明に係わる合金Aでは t_s が10秒以上30分以内、冷却速度 s_2 が10°C/min以上で角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ が30%以下で比初透磁率 μ_{1r} が70000以上の特性が得られる。 t_s が30minを越えると比初透磁率が70000未満となり、 s_2 が10°C/min未満でも比初透磁率が70000未満となる。図1に $t_s=15min$, $s_2=20°C/min$ で熱処理した際の直流B-Hループの例を示す。低角形比でフラットな形状のB-Hループであり、高透磁率でありながら恒透磁率性にも優れている。飽和磁束密度も1Tをはるかに越えており動作磁束密度を大きくできる。

【0030】 t_s が30秒以上20min以内で比初透磁率 μ_{1r} が100000以上、角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ が30%以下であるナノ結晶合金を製造することができる。 t_s を5分以上とすることにより角形比を20%以下とすることが可能である。一方、本発明にかかる組成外の合金では、本発明熱処理を行った場合角形比を低くする効果はあるが本発明ナノ結晶合金のような低角形比で70000を越える高い比初透磁率は得られない。

【0031】(実施例2) 原子%でCu 1%, Nb 3%, Si 3.5%, B 9%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅5mmで厚さの異なるアモルファス合金を得た。次にこのアモルファス合金薄帯表面をSiO₂により被覆した。このアモルファス合金薄帯を外径19mm、内径15mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。この合金の結晶化温度 T_x を測定したところ520°Cであった。

【0032】次にこの合金を実施例1と同様な熱処理パターンで熱処理した。この際 t_s は15分、 s_2 は40°C/minとした。得られた直流磁気特性を表2に示す。次にこれらの合金磁心の実効比透磁率 μ_e の周波数依存性を図4に

示す。板厚が薄くなるほど高周波における μ_e が改善され周波数特性が改善されているのが分かる。特に板厚が15 μm 以下では100kHzにおける実効比透磁率が20000以上となり優れた高周波特性を示す。このように板厚が15 μm 以下の場合低周波から高周波まで優れた特性を示し、特に高周波の応用にも適する特性を示す。

【表2】

板厚 (μm)	$B_r \cdot B_{800}^{-1}$ (%)	μ_{1r}
3	11	81000
5	10	95000
10	9	104000
15	8	119000
17	8	122000
25	9	129000
28	10	125000

【0033】(実施例3) 表3に示す組成の合金溶湯単ロール法により急冷し、幅12.5mm厚さ18 μm のアモルファス合金薄帯を得た。次にこの合金薄帯を外径20mm内径14mmに巻回し、トロイダル巻磁心を作製した。次に図5に示す熱処理パターンで熱処理を行った。熱処理後の合金の角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ および比初透磁率 μ_{1r} を測定した。測定した結果を表3に示す。

【表3】

	組 成 (at%)	B, B ₂ ... ⁻¹ (%)	μ_{1r}
本 発 明 例	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Ta _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	9	108000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	8	112000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	7	109000
	(Fe _{88.5} Co _{0.5}) _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Ta _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	11	98000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Hf _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Sn _{0.5}	10	94000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Ga _{0.5}	9	111000
	(Fe _{88.5} Ni _{0.5}) _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Mo _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Al _{0.5}	8	89000
	Fe _{88.5} Au _{1.5} Nb _{0.5} V _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Ge _{0.5}	11	91000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Zr _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	14	88000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} W _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	12	72000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} S _{0.5}	15	71000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} N _{0.5}	14	71000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Cr _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} P _{0.5}	10	91000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Mn _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	9	132000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Zn _{0.5}	7	109000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Ag _{0.5}	12	89000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} In _{0.5}	9	99000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Ru _{0.5}	10	97000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} Pt _{0.5}	10	98000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5} W _{0.5}	11	96000
比 較 例	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	18	38000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	28	29000
	Fe _{88.5} Cu _{1.5} Nb _{0.5} Si _{1.5} B _{0.5}	45	470

【0034】本発明合金の組成範囲において、角形比30%以下、比初透磁率70000以上が得られる。この理由は本発明範囲外では磁場中熱処理により大きな異方性がつくことや磁歪が大きくなることが関連していると思われる。本発明の熱処理と組み合わせることにより初めてこのような低角形比で高い比初透磁率が実現されたものと考えられる。

【0035】(実施例4) 原子%でCu 1%, Nb 3%, Si 14.30%, B 7.5%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅25.4mm厚さ18 μ mのアモルファス合金薄帯を得た。このアモルファス合金を外径100mm、内径80mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。次に図6に示す熱処理パターンで結晶化温度に相当する温度での炉の昇温速度 s_1 を変えて熱処理を行った。磁気特性を測定したところ比初透磁率 μ_{1r} が98000、角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ が8%が得られた。炉の昇温速度が5℃/min以下となるように昇温し、少なくとも50%以上が結晶となった温度から冷却する方法を行うことにより大型形状の磁心でも低角形比で高い比初透磁率を得ることができた。一方、 s_1 が5℃/minを越えると比初透磁率 μ_{1r} が70000未満に低下してしまっ

【0036】比較のため幅5mm厚さ18 μ mのアモルファス合金薄帯を作製し、外径19mm、内径15mmのトロイダル磁心を作製し、図6の熱処理パターンで熱処理した。小型形状の磁心では s_1 が20℃/minの条件でも μ_{1r} は101000であり比初透磁率の劣下は認められなかった。昇温速度を5℃/min以下にすることは大型の磁心に特に有効であることが分かった。また、外径19mm、内径15mmのトロイダ

ル磁心でも多数まとめて熱処理した場合には、 s_1 が5℃/minを越える場合に中央部で透磁率の劣下が見られ70000を切る値となることが分かった。多量に処理する場合は昇温速度を遅くし、磁心温度の上昇を低く抑えることが有効であることが分った。

【0037】(実施例5) 原子%でCu 1%, Nb 2.5%, Ta 0.5%, Si 15%, B 7.2%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅25mm厚さ18 μ mのアモルファス合金薄帯を得た。この合金の結晶化温度は505℃であった。このアモルファス合金を外径300mm、内径200mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。

【0038】次に結晶化温度にほぼ相当する500℃で15min保持後550℃まで昇温する図7に示す熱処理パターンで熱処理を行った。磁心表面に熱電対を接触させて温度を測定した所、温度上昇が見られ結晶化により発熱していることが確認された。大型形状の磁心でも低角形比で高い比初透磁率を得ることが可能となった。一方、550℃に保持した炉に直接磁心を挿入した場合は比初透磁率が低下してしまっ

確認された。

【0039】(実施例6) 原子%でCu 1%, Nb 2.5%, Cr 0.5%, Si 13.8%, B 7.5%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅10mm厚さ18 μ mのアモルファス合金薄帯を得た。この合金の結晶化温度は490℃であった。このアモルファス合金を外径30mm、内径20mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。

【0040】次に図8(a)(b)(c)(d)に示す熱処理パター*

熱処理 パターン	合金C		合金D(比較例)	
	$B_r \cdot B_{800}^{-1}(\%)$	μ_{1r}	$B_r \cdot B_{800}^{-1}(\%)$	μ_{1r}
(a)	7	101000	18	25000
(b)	8	102000	20	27000
(c)	9	119000	23	32000
(d)	7	98000	19	26000

【0041】(実施例7) 原子%でCu 1%, Nb 2.5%, Cr 0.3%, Ta 0.2%, Si 15.8%, B 7%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅2mm厚さ12 μ mのアモルファス合金薄帯を得た。この合金の結晶化温度は503℃であった。このアモルファス合金を外径8mm、内径5mmに巻回し、トロイダル磁心を作製した。

【0042】次に図9に示す熱処理パターンで熱処理を行った。角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ 、比初透磁率 μ_{1r} および20kHzにおける実効比透磁率 μ_e を表5に示す。次にこの磁心に巻線を施しISDN用磁心を作製した。この磁心に47ターンの巻線を施しISDN用のパルストランスを作製した。20kHzにおける室温でのインダクタンスは31.1mHであった。実際に使用したところ良好な波形伝送特性を示し十分使用可能であることが分かった。また、-50℃から120℃までインダクタンスを測定した結果、インダクタンスの変化率は5%未満であり良好な温度特性を示した。一方、フェライトで同形状、同巻数のISDN用パルストランスを作製したところ室温におけるインダクタンスは4.7mHであり、仕様を満足できなかった。また、-50℃から120℃までインダクタンスを測定した結果、インダクタンスの変化は70%と著しく大きく温度特性が悪かった。

【表5】

$B_r \cdot B_{800}^{-1}(\%)$	μ_{1r}	μ_e
7	192000	83000

【0043】(実施例8) 原子%でCu 1%, Nb 3%, Sn 0.05%, Si 15.5%, B 6.3%残部実質的にFeからなる合金溶湯を単ロール法により急冷し、幅2mm厚さ12 μ mのアモル

ファス合金薄帯を得た。この合金の結晶化温度は502℃であった。このアモルファス合金を外径8mm、内径5mmに巻回し、薄型のトロイダル磁心を作製した。

【0044】次に実施例7と同様な熱処理パターンで熱処理を行った。800A \cdot m $^{-1}$ における磁束密度 B_{800} 、角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ 、比初透磁率 μ_{1r} および1kHzにおける実効比透磁率 μ_e を表6に示す。次にこの磁心に巻線を施しコモンモードチョーク用磁心を作製した。この磁心に23ターンの巻線を2巻線施しコモンモードチョークを作製した。インダクタンスは10.0mHであった。実際に使用したところ特に500kHz以下の周波数において減衰量が5dB以上大きくフェライトよりも優れたノイズ減衰特性を示した。また、パルス減衰特性を測定したところフェライトを使用した場合よりも約2倍の電圧でも出力電圧が上昇せず優れたパルス減衰特性を示すことが分かった。

【表4】

【表6】

$B_r \cdot B_{800}^{-1}(\%)$	μ_{1r}	μ_e
6	134000	129000

【0045】(実施例9) 表7に示す組成の合金溶湯単ロール法により急冷し、幅12.5mm厚さ18 μ mのアモルファス合金薄帯を得た。次にこの合金薄帯を外径20mm内径14mmに巻回し、トロイダル巻磁心を作製した。次に図10に示す熱処理パターンで熱処理を行った。熱処理後の合金の角形比 $B_r \cdot B_{800}^{-1}$ 、比初透磁率 μ_{1r} および100kHz、0.2Tにおける磁心損失 P_e を測定した。測定した結果を表7に示す。

【表7】

	組成 (at%)	s_2 (°C/min)	$B_2 \cdot B_{max}^{-1}$ (%)	μ_{eff}	P_c (kW·m ⁻³)
本 発 明 の 例	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁	30	8	109000	220
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Ti _{0.5} Si ₁ B ₁	30	12	72000	230
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁ Sn _{0.5}	30	10	98000	240
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Mo _{0.5} Si ₁ B ₁	30	10	141000	220
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Mn _{0.5} Si ₁ B ₁	30	9	125000	210
	Fe _{80.1} Al _{0.5} Nb ₁ Si ₁ B ₁ Co _{0.5}	30	11	98000	240
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Cr _{0.5} Si ₁ B ₁	10	14	73000	250
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁ Al _{0.5} Sn _{0.5}	40	7	113000	230
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Mo _{0.5} Si ₁ B ₁ Co _{0.5}	50	6	129000	230
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁ Ce ₁	20	10	101000	230
比 較 例	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁	2	16	63000	290
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁	5	14	67000	280
	Fe _{80.1} Cu ₁ Nb ₁ Si ₁ B ₁	30	16	27000	480

【0046】本発明合金の組成範囲において、角形比30%以下、比初透磁率70000以上が得られる。この理由は本発明範囲外では磁場中熱処理により大きな異方性がつくことや磁歪が大きくなることが関連していると思われる。本発明の熱処理からはずれる冷却速度 s_2 で冷却した場合は高い透磁率は得られず本発明の熱処理と組み合わせることにより初めてこのような低角形比で高い比初透磁率が実現された。また、磁心損失 P_c も300kW·m⁻³以下と低く、磁心損失が低いことも重要である各種トランスやチョークコイル等の用途にも適する。

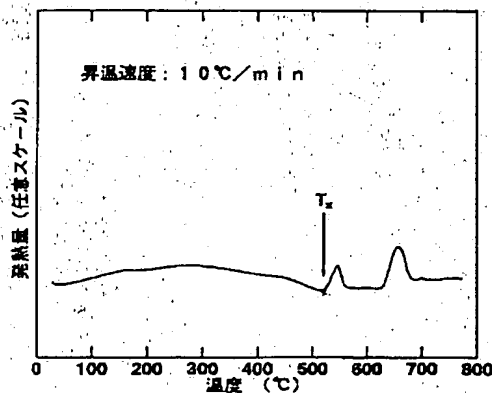
【0047】

【発明の効果】本発明によれば、角形比が低く比初透磁率の高い従来にない高性能のナノ結晶合金、およびそれを

【図面の簡単な説明】

【図1】結晶化温度を説明するための示差走査熱量計で測定したDSC曲線である。

【図1】



【図2】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

【図3】本発明合金の直流B-Hループの一例を示した図である。

【図4】本発明合金磁心の実効比透磁率 μ_{eff} の周波数依存性を示した図である。

【図5】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

【図6】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

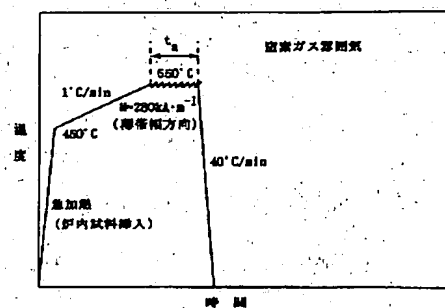
【図7】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

【図8】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

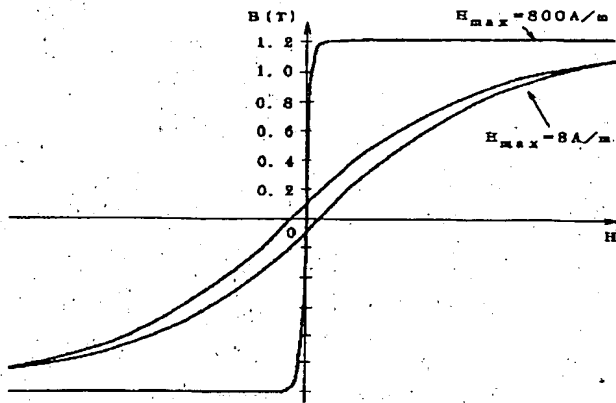
【図9】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

【図10】本発明に係わる熱処理パターンを示した図である。

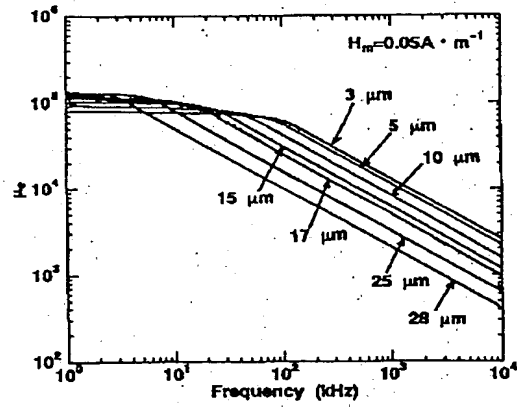
【図2】



【図 3】

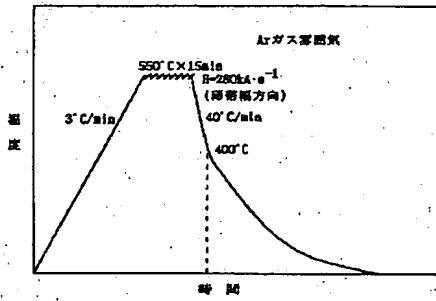


【図 4】

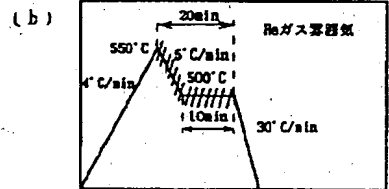
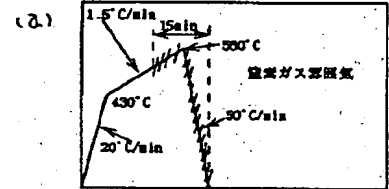
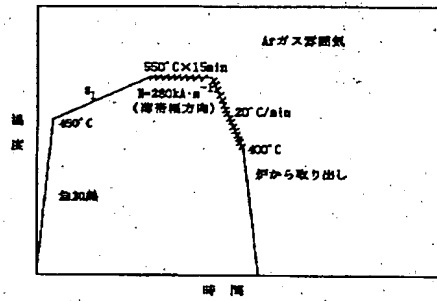


【図 8】

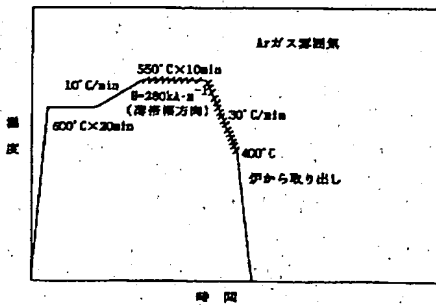
【図 5】



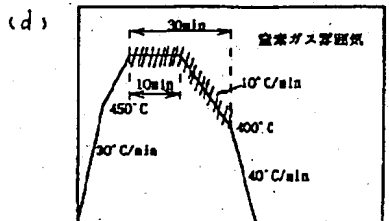
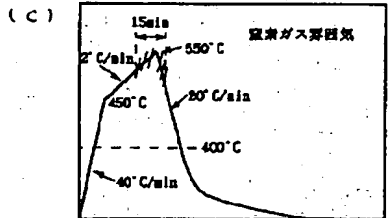
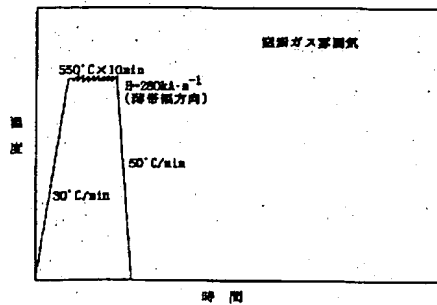
【図 6】



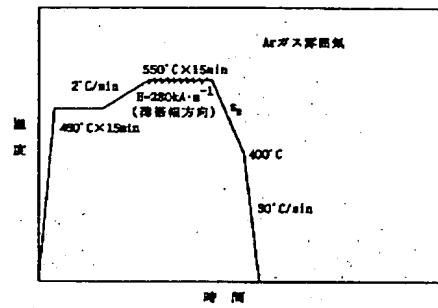
【図 7】



【図 9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 荒川 俊介
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内